



Studies on preparations, structures and reactivities of 9, 10-disilaanthracene derivatives

著者	Hatano Ken
内容記述	Thesis (Ph.D. in Science)--University of Tsukuba, (A), no. 1678, 1997.3.24
発行年	1997
URL	http://hdl.handle.net/2241/5893

氏 名(本 籍)	はた の けん 幡 野 健 (山 梨 県)
学 位 の 種 類	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 1,678 号
学位授与年月日	平 成 9 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
審 査 研 究 科	化 学 研 究 科
学 位 論 文 題 目	STUDIES ON PREPARATIONS, STRUCTURES AND REACTIVITIES OF 9, 10-DIS- ILAANTHRACENE DERIVATIVES (9, 10-ジシラアントラセン誘導体の生成, 構造および反応性に関する研究)
主 査	筑波大学教授 理学博士 安 藤 亘
副 査	筑波大学教授 理学博士 菊 池 修
副 査	筑波大学教授 工学博士 細 見 彰
副 査	筑波大学教授 理学博士 関 口 章

論 文 の 内 容 の 要 旨

含ケイ素芳香族化合物の合成への試みは数多く報告されているが、その多くは大変厳しい条件の下で反応が行われており、ケイ素の芳香族性について議論するには、十分な結果が得られているとは言えない。炭素系化合物が唯一の芳香族化合物として存在することから考えると、ケイ素系芳香族化合物の合成およびその物性を知るとは化学、全体としての共鳴理論を検討する上で大きな意義がある。ここではジシラアントラセンの誘導体化合物を目標化合物として、その合成と反応性について、検討を試みている。また本研究の鍵となる化合物、9, 10-ジシラアントラセンジアニオンについてはケイ素原子と金属原子との結合形成、ケイ素上のアニオン電荷と分子内の π 電子との相互作用の有無ならびに反応性などの点についても、検討している。

芳香族性9, 10-ジシラアントラセンの合成として、そのジアニオンの合成とその酸化について検討している。9, 10-ジハロ-9, 10-ジシラアントラセンとアルカリ金属の反応は、相当するジアニオンの生成はなく、少量の二量体、ジシラアントラセンダイマーを生成している。一方、この二量体は9, 10-ジヒドロ-9, 10-ジシラアントラセンと金属リチウムの反応より、高収率で得られている。この反応は、ヒドロシラン類から直接ケイ素—ケイ素結合の形成があるが、このような反応でのケイ素—ケイ素結合形成反応はほとんど前例がなく初めての例といえる。本反応はモノリチオ体の二量化反応によって生成している事が明らかにされた。ケイ素—ケイ素結合を有する化合物はアルカリ金属との反応によりシリルアニオンを生ずることを利用して、ジシラアントラセンダイマーとアルカリ金属試薬との反応により9, 10-ジシラアントラセンジアニオンを生成している。ジアニオンの生成はヨウ化メチルとの反応より確認している。またNMRスペクトル(298K)からはビスシリルアニオンが C_{2v} シンメトリーを有し、1種類のみが選択的に生成している事を確認している。ジアニオンは、 α 、 w -ジクロロポリシラン類との反応により、種々の対応するケイ素環状化合物を合成することに成功している。さらに電子受容体としてジプロモエタンの存在では、ダイマーが得られることより、芳香族性ジシラアントラセン骨格を有する中間体が存在することが予測される。9, 10-ジシラアントラセンジアニオンの溶液中での構造はシリルジアニオンの168Kにおける ^{29}Si NMRスペクトルで、四重線が1種類観測されていることから、分子内の2つのケイ素原子は互いに等価であることを示しており、さらにケイ素上には1つのリチウム原子がカップリングしている事を明らかにしている。さらに、2つのリチウム原子は互いに磁氣的に非等価であることが ^7Li NMRスペクトルで示され

たことより、ケイ素化学では全く珍しい2つのケイ素原子をLiで架橋した構造を取っていることが明らかにされた。これらの結果は理論的にも支持されている。

審 査 の 結 果 の 要 旨

有機ケイ素化学の最近の進歩はめざましいものがある。特に不飽和結合を有するケイ素化合物の単離により、その物性が広く検討されている。一方、ケイ素芳香族化合物の単離はいまだなされておらず、その物性に広く興味をもたれている。著者はケイ素芳香族化合物の合成として、9,10-ジシラアントラセンを目標化合物として選び、その反応性を検討した。特に著者は、その合成法として、アニオンの酸化によるラジカル生成という全く新しい方法を用いたことは、高く評価される。ジシラアントラセンジアニオンは9,10-ジシラアントラセンダイマーを、金属チリウムまたはポタシウムによるケイ素—ケイ素結合の切断により合成している。このジアニオンは種々のジハロシランと反応し、合成困難な多くの多環ケイ素化合物を容易に合成することができる。また分子内の2つのジアニオンは、一つのリチウムが二つのケイ素に架橋した構造をとることを、そのNMRおよびその理論計算より確立したことは、大きな成果といえる。これらの成果は、これからのケイ素化学の発展に大きく寄与するものと、高く評価できる。

よって、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。